



NEDERLAND

Ter inzage gelegde

Octrooiaanvraag No. 6 5 0 1 2 9 0

Klasse 39 b 22 p 2 s.

I. P. C. C 08 g.

Indieningsdatum: 2 februari 1965, Datum van ter inzagelegging: 3 augustus 1966.
9 uur 59 min.

De hierna volgende tekst is een afdruk van de beschrijving met conclusie(s), zoals deze op bovengenoemde datum werd ingediend.

Aanvraagster : STAMICARBON N.V. te Heerlen
Gemachtigde : F.S. Muller c.s., Postbus 9, Geleen
Ingeroepen recht van voorrang: geen
Korte aanduiding: Het stabiliseren van polyamiden

De uitvinding heeft betrekking op het stabiliseren van polyamiden.

Het is bekend, dat de mechanische eigenschappen van polyamiden onder invloed van licht, warmte en zuurstof (lucht) achteruitgaan, wanneer de polyamiden geen stabilisator bevatten.

Hoewel reeds vele stoffen voor toepassing als stabilisator voor polyamiden zijn aanbevolen is de handhaving van de mechanische eigenschappen en de weerstand tegen verkleuring op de lange duur nog steeds een probleem, waaraan aandacht moet worden gegeven. Vooral nu de produktie van polyamiden sterk toeneemt en het toepassingsgebied van deze produkten voortdurend uitbreidt, is het van groot belang over goede stabilisatoren te kunnen beschikken.

Er is reeds voorgesteld een mengsel van een organisch koperzout en fosfortriiodide voor het stabiliseren van polyamiden toe te passen (zie Duits octrooischrift 1.152.818). Daarbij kan de stabili-

sator reeds aan het monomeer vóór de polymerisatie, of wel tijdens of na de polymerisatie aan het polyamide worden toegevoegd.

Ook is reeds voorgesteld een complexe verbinding van een perhalogenide met een amine, diamine of polyamine, eventueel tezamen met fosforigzuur of fosforzuur of een zout daarvan, als stabilisator van polyamiden toe te passen (zie Brits octrooischrift 922.706).

Er werd nu gevonden, dat het stabiliseren van polyamiden met een fosfor, koper en jodium bevattende stabilisator, die vóór, tijdens of na de polymerisatie wordt toegevoegd, goed gestabiliseerde produkt oplevert, indien een complexe verbinding van cuprojodide met een koolwaterstof-fosfine of een koolwaterstof-fosfiet als stabilisator wordt toegepast.

De complexe verbindingen van cuprojodide, die volgens de uitvinding als stabilisator worden toegepast, kunnen worden verkregen door cuprojodide aan een oplossing van koolwaterstof-fosfiet of koolwaterstof-fosfine in een organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een koolwaterstof, zoals benzeen, toluen of cyclohexaan, toe te voegen en het mengsel te roeren. De oplossing van de complexe verbinding kan van het niet gebonden cuprojodide worden gescheiden, bijvoorbeeld door filtratie. Na verwijdering van het oplosmiddel wordt de complexe verbinding overgehouden.

De koolwaterstof-fosfieten en koolwaterstof-fosfinen kunnen aromatisch, bijvoorbeeld trifenylfosfiet, trifenylfosfine, of alifatisch, bijvoorbeeld trihexylfosfiet, trihexylfosfine, tridecylfosfiet, tridecylfosfine, zijn, terwijl ook aromatisch-alifatische verbindingen, bijvoorbeeld fenyltridecylfosfiet, difenyltridecylfosfiet, kunnen worden toegepast. Daarom worden de stabilisatoren volgens de uitvinding aangeduid als cuprojodide-complexen van in het algemeen koolwaterstof-fosfiet en koolwaterstof-fosfine.

De hoeveelheid stabilisator, die volgens de uitvinding wordt toegepast, kan worden gevarieerd. Het is meestal niet nodig meer dan 0,5 gew.-% stabilisator, ten opzichte van het polyamide, toe te passen. Met zeer geringe hoeveelheden van 0,05 - 0,15 gew.-% kan veelal reeds een voldoende stabilisatie worden bereikt.

De stabilisatoren kunnen vóór, tijdens of na de polymerisatie van het polyamide worden toegevoegd. Bij het toevoegen vóór de polymerisatie kan de stabilisator aan het te polymeriseren produkt reeds

word n to g voegd, bij het in vaste of vloeibar to stand in voorraad houd n, voordat het produkt naar d polym risatie-inrichting wordt g - transporteerd.

- 5 De stabilisatoren volgens de uitvinding zijn geschikt voor het stabiliseren van polyamiden in het algemeen, zowel polymerisatieprodukten van lactamen, zoals caprolactam, oenantholactam, laurinolactam, als polycondensatieprodukten uit diaminen en dicarbonsuren, alsmede polymerisatieprodukten van aminocarbonsuren.

VOORBEELD

- 10 De werking van de stabilisator wordt beoordeeld door het meten van de relatieve viscositeit van het polyamide. Onder relatieve viscositeit wordt verstaan de viscositeit van een oplossing van 1 gram polyamide in 100 g zwavelzuur (96 gew.-%) bij 20 °C ten opzichte van de viscositeit van dat zwavelzuur.

- 15 Ter verkrijging van vergelijkbare resultaten wordt steeds op dezelfde wijze: polyamide bereid door een mengsel van 96 g caprolactam: 4 g water en 0,015 g azijnzuur gedurende 18 uren op een temperatuur van 260 °C in een stikstofatmosfeer te verwarmen, na toevoeging van de te beproeven stabilisator. Na de polymerisatie wordt uit het polyamide een draad vervaardigd, die wordt opgewonden en ter beproeving in een oven bij een temperatuur van 205 °C aan lucht wordt blootgesteld. Na 20 6 uren en na 18 uren wordt de relatieve viscositeit gemeten.

De resultaten zijn in de tabel weergegeven.

Tabel

Stabilisator	Hoeveelheid (mg)	Relatief viscositeit		
		na 0 u	na 6 u	na 18 u
Trifenylfosfine-cuprojodidecomplex	30	2,39	1,73	1,44
	50	2,40	2,45	2,12
	100	2,27	2,47	2,19
	200	2,27	2,48	2,06
Trifenylfosfiet-cuprojodidecomplex	23	2,57	1,56	-
	50	2,36	2,10	1,85
	100	2,37	2,29	2,04
	200	2,41	2,49	2,06
Tridecylfosfiet-cuprojodidecomplex	51	2,40	2,04	2,06
	98	2,37	2,24	2,00
	246	2,26	-	2,03
Difenyldecylfosfiet-cuprojodidecomplex	64	2,26	2,09	1,84
	134	2,37	2,31	2,02
	218	2,26	2,27	1,96

Aangezien niet-gestabiliseerd polyamide onder deze omstandigheden na 6 uren reeds is verkoold, blijkt uit deze resultaten duidelijk de stabiliserende werking van de toegepaste complexe verbindingen.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het stabiliseren van polyamiden met een fosfor, koper en jodium bevattende stabilisator, die vóór, tijdens of na de polymerisatie wordt toegevoegd, met het kenmerk, dat een complexe verbinding van cuprojodide met een koolwaterstof-fosfine of een koolwaterstof-fosfiet als stabilisator wordt toegepast.

2. Werkwijze voor het stabiliseren van polyamiden, zoals in de be-

650 1290

schrijving is aangegeven en in het voorbeeld is togelicht.

3. Polyamide gestabiliseerd volgens de werkwijze van en der voorgaande conclusies,
4. Gevormde voortbrengselen, waarin polyamide is verwerkt, dat is gestabiliseerd volgens de in conclusie 1 gestelde werkwijze.

650 1290

schrijving is aangegeven en in h t voorb eld is to gelicht.

3. Polyamide gestabiliseerd volgens de werkwijze van en d r v or-
gaande conclusies,
4. Gevormde voortbrengselen, waarin polyamide is verwerkt, dat is ge-
5 stabiliseerd volgens de in conclusie 1 gestelde werkwijze.

650 1290